

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年2月27日 (27.02.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/016218 A1

(51) 国際特許分類: C01G 23/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/08239

(22) 国際出願日: 2002年8月13日 (13.08.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-249392 2001年8月20日 (20.08.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大塚化学株式会社 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒540-0021 大阪府 大阪市 中央区大手通3丁目2番27号 Osaka (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 犬伏 昭嘉 (INUBUSHI, Akiyoshi) [JP/JP]; 〒771-0193 徳島県 徳

島市 川内町加賀須野463番地 大塚化学株式会社 徳島研究所内 Tokushima (JP). 松永 治恵 (MAT-SUNAGA, Harue) [JP/JP]; 〒771-0193 徳島県 徳島市 川内町加賀須野463番地 大塚化学株式会社 徳島研究所内 Tokushima (JP). 廣井 良一 (HIROI, Ryoichi) [JP/JP]; 〒771-0193 徳島県 徳島市 川内町加賀須野463番地 大塚化学株式会社 徳島研究所内 Tokushima (JP).

(74) 代理人: 目次 誠, 外 (METSUGI, Makoto et al.); 〒540-0012 大阪府 大阪市 中央区谷町1丁目6番5号 西村ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

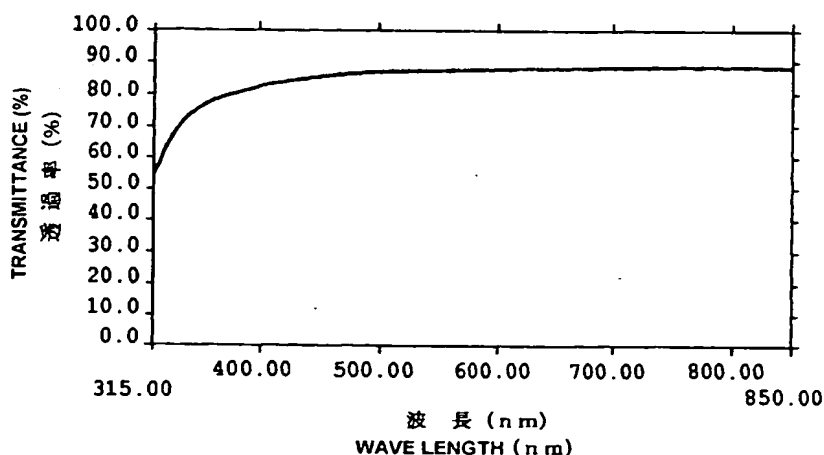
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: LAYERED TITANIC ACID, LAMELLAR TITANIC ACID, LAMELLAR TITANIUM OXIDE AND METHOD FOR PRODUCING LAMELLAR TITANIC ACID

(54) 発明の名称: 層状チタン酸、薄片状チタン酸、薄片状酸化チタン及び薄片状チタン酸の製造方法



(57) Abstract: A layered titanic acid, characterized in that it is produced by a method comprising subjecting a layered titanate represented by a general formula: $A_xM_y\Box_zTi_{2-(y+z)}O_4$, wherein A and M represent metals having a valence of 1 to 3 and being different from each other, \Box represents a defect to be occupied by titanium, x is a positive and real number satisfying $0 < x < 1.0$, y and z are positive and real numbers satisfying $0 < y + z < 1.0$, to an acid treatment, to thereby substitute hydrogen ions or hydronium ions for 40 to 99 % of A and/or M

[続葉有]



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

ions; a lamellar titanitic acid, characterized in that it is produced by a method comprising reacting the layered titanitic acid with a basic compound, to thereby delaminate the layered titanitic acid; and a lamellar titanium oxide, characterized in that it is produced by a method comprising subjecting the lamellar titanitic acid to a heat treatment or the like.

(57) 要約:

一般式 $A_x M_y \square_z Ti_{2-(y+z)} O_4$ (ここで、AまたはMは互いに異なる1～3価の金属、 \square はTiの欠陥部位を示す。xは $0 < x < 1$ 、0を満たす正の実数であり、y及びzはそれぞれ $0 < y + z < 1$ 、0を満たす0または正の実数である。) で表される層状チタン酸塩を酸処理することにより、A及び/またはMイオンの40～99%を水素イオンまたはヒドロニウムイオンで置換して得られる層状チタン酸、及び該層状チタン酸に塩基性化合物類を作用させ、層間を剥離して薄片状チタン酸が得られ、これを熱処理等することによって、薄片状酸化チタンが得られる。

明 細 書

層状チタン酸、薄片状チタン酸、薄片状酸化チタン及び薄片状チタン酸の製造方法

5

技術分野

本発明は、塗料や樹脂の充填剤、化粧料、顔料、触媒等に使用することができ、耐熱性、補強性、摺動性、紫外線遮蔽性、熱線反射、光触媒、ガスバリア性、イオン交換能などの性能を利用することができる、層状チタン酸、薄片状チタン酸、薄片状酸化チタン及び薄片状チタン酸の製造方法に関するものである。

10

背景技術

一般式 $A_x M_y \square_z Ti_{2-(y+z)} O_4$ (ここで、AまたはMは互いに異なる1～3価の金属、 \square はTiの欠陥部位を示す。xは $0 < x < 1$ 、0を満たす正の実数であり、y及びzはそれぞれ $0 < y + z < 1$ 、0を満たす0または正の実数である。) で表される層状チタン酸塩の製造方法は、例えば、特許第2656778号公報、及びD.Groult, C.Mercy, B.Raveau, Journal of Solid State Chemistry, 第32巻、289頁(1980年)などに記載されている。これらの製造方法によれば、金属A及びMの炭酸塩、硝酸塩、酸化物などと、二酸化チタンの混合物を焼成することにより合成することができる。

15

20

25

本出願人は、薄片状で粒子同士の凝集の少ない分散性に優れる層状チタン酸塩の製造方法を見出し、特許第3062497号公報に開示している。この製造方法では、金属A及びMの水酸化物、炭酸塩、硝酸塩などの、熱分解してA及びMの酸化物となる化合物と、二酸化チタンまた

は加熱により二酸化チタンとなるチタン化合物の混合物に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物や硫酸塩などのフラックスを混合して焼成している。

5 層状チタン酸塩は、イオン交換能があり、ベントナイトや膨潤性マイカと同じように、層間に塩基性化合物を挿入することにより膨潤する性質を有している。アミン化合物またはアンモニウム化合物とともに攪拌して、単層あるいは数層にまで剥離した薄片状チタニアゾルを噴霧乾燥して、中空状微粉末とし、これを粉砕して薄片状チタニアとする方法が、国際公開特許WO 99 / 1 1 5 7 4 号公報に記載されている。

10 薄片状のマイカや雲母、タルクなどは、塗料や樹脂の充填剤、化粧品、顔料などに利用されている。特許第 3 0 6 2 4 9 7 号公報に記載された方法で得られる層状チタン酸塩も、分散性の良好な薄片状であるが、高品位のマイカや雲母などの形状に比べると、粒子径／厚みの比が小さく、粒子径／厚みの比のより大きな薄片状とすることが求められている。

15 層状チタン酸塩を剥離する分散方法としては、上述の国際公開特許WO 99 / 1 1 5 7 4 号公報に開示された方法が知られている。

上記国際公開公報に記載された方法において、薄片状チタニアゾルの再積凝集を防ぎ分散性を良好にするためには、凍結乾燥や噴霧乾燥などが必要であった。これらの凍結乾燥や噴霧乾燥は特殊な装置を必要とし、
20 生産性が悪く、エネルギーの消費量が大いなどの問題がある。

発明の開示

本発明の目的は、このような従来の問題を解消し、特殊な装置を必要とせず製造することができる、粒子径／厚みの比が大きく分散性の良い
25 薄片状チタン酸、及びこれの原料となる層状チタン酸、及び薄片状チタン酸から得られる薄片状酸化チタン並びに該薄片状チタン酸の製造方法

を提供することにある。

本発明の層状チタン酸は、一般式 $A_x M_y \square_z \text{Ti}_{2-(y+z)} \text{O}_4$ (ここで、A または M は互いに異なる 1～3 価の金属、 \square は Ti の欠陥部位を示す。x は $0 < x < 1$ 、0 を満たす正の実数であり、y 及び z はそれぞれ $0 < y + z < 1$ 、0 を満たす 0 または正の実数である。) で表される層状チ
 5 タン酸塩を酸処理することにより、A 及び/または M イオンの 40～99 % を水素イオンまたはヒドロニウムイオンで置換して得られることを特徴としている。

上記一般式で表される層状チタン酸塩は、例えば、特許第 30624
 10 97 号公報に開示された合成方法により製造することができる。具体的には、金属 A、M、及び Ti の酸化物または加熱により該酸化物となる化合物を原料とし、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物もしくは硫酸塩をフラックスとして、フラックス/原料の重量比が 0.1～2.0 となるように混合した混合物を 700～1200℃ で加熱焼
 15 成する方法である。

上記一般式における A は、価数 1～3 の金属であり、好ましくは、K、Rb、及び Cs から選ばれる少なくとも 1 種である。上記一般式における M は、金属 A と異なる価数 1～3 の金属であり、好ましくは、Li、Mg、Zn、Cu、Fe、Al、Ga、Mn、及び Ni から選ばれる少
 20 なくとも 1 種である。具体的な例としては、 $\text{K}_{0.80} \text{Li}_{0.266} \text{Ti}_{1.733} \text{O}_4$ 、 $\text{Rb}_{0.75} \text{Ti}_{1.75} \text{Li}_{0.25} \text{O}_4$ 、 $\text{Cs}_{0.70} \text{Ti}_{1.77} \text{Li}_{0.23} \text{O}_4$ 、 $\text{Ce}_{0.7} \text{Ti}_{1.825} \square_{0.175} \text{O}_4$ 、 $\text{Ce}_{0.7} \text{Ti}_{1.65} \text{Mg}_{0.35} \text{O}_4$ 、 $\text{K}_{0.8} \text{Ti}_{1.6} \text{Mg}_{0.4} \text{O}_4$ 、 $\text{K}_{0.8} \text{Ti}_{1.6} \text{Ni}_{0.4} \text{O}_4$ 、 $\text{K}_{0.8} \text{Ti}_{1.6} \text{Zn}_{0.4} \text{O}_4$ 、 $\text{K}_{0.8} \text{Ti}_{1.6} \text{Cu}_{0.4} \text{O}_4$ 、 $\text{K}_{0.8} \text{Ti}_{1.2} \text{Fe}_{0.8} \text{O}_4$ 、 $\text{K}_{0.8} \text{Ti}_{1.2} \text{Mn}_{0.8} \text{O}_4$ 、 $\text{K}_{0.76} \text{Ti}_{1.73} \text{Li}_{0.22} \text{Mg}_{0.05} \text{O}_4$ 、 $\text{K}_{0.67} \text{Ti}_{1.73} \text{Al}_{0.07} \text{Li}_{0.2} \text{O}_4$ 等が挙げられる。
 25

上記の層状チタン酸塩の板状結晶は、酸処理することにより、A 及び

／またはMイオンを水素イオンまたはヒドロニウムイオンで置換した層状チタン酸とすることができる。ここでいう層状チタン酸とは、層間に水分子が存在する水和チタン酸も含むものである。酸処理に使用する酸は、特に限定されるものではなく、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸などの鉱酸、あるいは有機酸でもよい。層状チタン酸塩の種類、酸の種類及び濃度、層状チタン酸のスラリー濃度は、A及び／またはMイオンの交換率に影響する。一般に、酸濃度が低く、スラリー濃度が大きいほど、層間カチオンの残存量が多くなり、層間剥離しにくくなるため、剥離後の薄片状チタン酸の厚みが大きくなる。一般には、上記のように、40～99%の交換率であることが好ましく、さらに好ましくは75～99%である。交換率が低いと、後に行う塩基性化合物類による層間剥離が進みにくい場合がある。層間カチオンが除きにくい場合は、必要に応じて酸処理を繰り返し行ってもよい。

上記特許公報に開示されたフラックス焼成法により合成した層状チタン酸塩は、A及び／またはMイオンの交換率が通常99%を超えにくい。このため、このような層状チタン酸塩を原料として用いると、層間膨潤の性質が適当に抑えられるため、層間が単層にまで剥離されることが抑制されて、数十～数百層程度の厚みの薄片状チタン酸とすることができる。

固相法で合成した層状チタン酸塩の場合は、A及び／またはMイオンの交換率をほぼ100%にすることができる旨、国際公開特許WO99/11574号公報に記載されている。このような層状チタン酸塩を原料として用いた場合、単層にまで剥離され易くなる。従って、A及び／またはMイオンの交換率は、上述のように40～99%であることが好ましく、さらに好ましくは75～99%である。

99%を超えるイオン交換率で酸処理された層状チタン酸を用いる場

合には、上述のように単層に剥離し易いので、塩基性化合物類の添加量を少なめにするのが好ましい。これにより、ある程度単層に剥離するのを抑制することができるが、乾燥の際に凝集する場合があります、アスペクト比の低下が生じる場合がある。

- 5 本発明の薄片状チタン酸は、上記本発明の層状チタン酸に層間膨潤作用のある塩基性化合物類を作用させ、層間を剥離して得られることを特徴としている。

- 層間膨潤作用のある塩基性化合物類としては、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、ステアシルアミン、ジペンチルアミン、ジオクチルアミン、2-エチルヘキシルアミンなどのアルキルアミンあるいはこれらの塩、およびエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールなどのアルカノールアミンや水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウムなどの水酸化4級アンモニウムおよび塩、あるいはセチルトリメチルアンモニウム塩、ステアシルトリメチルアンモニウム塩、ベンジルトリメチルアンモニウム塩、ジメチルジステアシルアンモニウム塩、ジメチルステアシルベンジルアンモニウム塩、ステアシルビス(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウム塩等の4級アンモニウム塩、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン等が挙げられる。これらの塩基性化合物は、1種類あるいは数種類を混合して
- 10
- 15
- 20
- 25 用いてもよい。

塩基性化合物類を層状チタン酸に作用させるには、層状チタン酸を水

または水系媒体に分散した懸濁液に、塩基性化合物類を直接、ないしは塩基性化合物類を水または水系媒体で希釈したものを加えて攪拌する。塩基性化合物類の添加量としては、層状チタン酸のイオン交換容量の5～200当量%であることが好ましく、さらに好ましくは5～40当量%である。ここでいうイオン交換容量とは一般式 $A_xM_y\Box_zTi_{2-(y+z)}O_4$ （ここで、AまたはMは互いに異なる1～3価の金属、 \Box はTiの欠陥部位を示す。xは $0 < x < 1$ 、0を満たす正の実数であり、y及びzはそれぞれ $0 < y + z < 1$ 、0を満たす0または正の実数である。）で表される層状チタン酸塩のAの価数をm、Mの価数をnとする時、 $mx + ny$ で表される値をいう。このように当量より少ない塩基性化合物類を用いることにより、平均厚さ0.01～2μmの薄片状チタン酸に剥離することができる。5当量%より少ないと、層状チタン酸を剥離することができない場合があり、40当量%より多くなると、剥離が進み過ぎて、0.01μmより薄いものが多くなり、乾燥した時に、再積凝集が生じ易くなる。このため、通常の粉体製造に用いる濾過乾燥工程を用いることができず、噴霧乾燥や凍結乾燥などを行うことが必要となる場合がある。また、200当量%より多くなると、剥離効果に大きな差がなく、経済的に不利になる。

また、塩基性化合物類を添加し攪拌して層状チタン酸を剥離する工程においては、強い剪断力での攪拌を避けることが好ましい。これは、薄片状チタン酸粒子が粉砕されてアスペクト比の低い微粉末が多くなるからである。弱い攪拌力を用いて、塩基性化合物類の適度な層間膨潤作用により剥離を行うことにより、原料の層状チタン酸塩の粒度とほぼ同じ粒度分布を有する薄片状チタン酸を得ることができる。

塩基性化合物類を作用させて層間を剥離した後、必要に応じて酸処理し、剥離に用いた塩基性化合物類の一部あるいは全てを除去してもよい。

また、この酸処理により、残存するチタン酸化合物のA及び／またはM
イオンの一部が同時に除去されてもよい。例えば、この酸処理により、
層状チタン酸塩化合物のAイオン及び／またはMイオンの50～99%
が水素イオンまたはヒドロニウムイオンで置換されてもよい。また、A
5 イオン及び／またはMイオンの99%を超える量が水素イオンまたはヒ
ドロニウムイオンで置換されてもよい。なお、この時、加温を併用すれ
ば反応を加速できるばかりでなく、層状チタン酸を乾燥した時に凝集を
抑制する効果が期待できる。

薄片状チタン酸の分散性をさらに良くするため、一般的に知られてい
10 る表面処理及び表面被覆を行ってもよい。また、薄片状チタン酸の懸濁
液には、必要に応じて分散安定化剤を添加してもよい。

本発明の薄片状酸化チタンは、上記薄片状チタン酸を熱処理または水
熱処理することによって得られることを特徴としている。熱処理の温度
としては、200～1200℃の温度が好ましく、さらに好ましくは3
15 00～1000℃の温度である。水熱処理は、120℃以上の水熱処理
であることが好ましく、さらに好ましくは150℃以上の水熱処理であ
る。このような熱処理または水熱処理により、薄片状の形状を維持して、
アナターゼ、ルチル等の酸化チタンを主体とし、一部は残存するA及び
Mイオンに由来する化合物に変化させることができる。

20 また、本発明の薄片状チタン酸を液媒体中に分散させることにより、
薄片状チタン酸懸濁液とすることができる。このような薄片状チタン酸
懸濁液は、ガラス、セラミックス、金属、樹脂フィルム等の基材に塗布
し、乾燥することにより、チタン酸の被膜を形成することができる。こ
の被膜は、屈折率、及び誘電率が高いため、反射防止膜や、高誘電率の
25 薄膜として利用することができる。また、光触媒作用、紫外線遮蔽、熱
線反射の効果も期待できる。薄片状チタン酸を分散させる液媒体として

は、水及び水系媒体や、有機溶剤系媒体を用いることができる。また、被膜の形成に必要であれば、目的を損なわない範囲で、膜形成を補うためのポリマー、分散剤、界面活性剤、有機及び無機性のゾル等を用いることができる。

- 5 上記の薄片状チタン酸懸濁液を塗布して形成した被膜を、さらに300℃以上で熱処理することにより、チタン酸を酸化チタンに変換して、酸化チタン薄膜とすることができる。酸化チタン薄膜は、さらに優れた光触媒作用、高屈折率膜、高誘電率膜、紫外線遮蔽膜、熱線反射膜等として利用することができる。
- 10 本発明の薄片状チタン酸の製造方法の1つは、例えば上記のフラスコ焼成法で合成される層状チタン酸塩を原料として用いた方法であり、具体的には、層状チタン酸塩のA及び／またはMイオンの40～99%、好ましくは75～99%を水素イオンまたはヒドロニウムイオンで置換して得られる層状チタン酸に、5～200当量%、好ましくは5～40
- 15 当量%の層間膨潤作用のある塩基性化合物類を作用させ、平均厚さ0.01～2 μmに剥離することを特徴としている。

- 本発明の薄片状チタン酸の製造方法のその他の方法には、例えば上記の固相法で合成して得られる層状チタン酸塩を原料とする方法であり、具体的には、一般式 $A_xM_y\Box_zTi_{2-(y+z)}O_4$ （ここで、AまたはMは互いに異なる1～3価の金属、 \Box はTiの欠陥部位を示す。xは $0 < x < 1.0$ を満たす正の実数であり、y及びzはそれぞれ $0 < y + z < 1.0$ を満たす0または正の実数である。）で表される層状チタン酸塩を酸処理することにより、A及び／またはMイオンの99%を超える量を水素イオンまたはヒドロニウムイオンで置換して層状チタン酸とし、該層状チ
- 20
 - 25 タン酸に5～40当量%の層間膨潤作用のある塩基性化合物類を作用させ、平均厚さ0.01～2 μmに剥離することを特徴としている。

この製造方法により得られる薄片状チタン酸は、上述のように、非常に厚みの薄いチタン酸であり、乾燥する際に、粉末同士が凝集するため、初期の粒度より大きい板状となり易い。

5 図面の簡単な説明

図1は、実施例7においてPET上に作製した層状チタン酸薄膜の吸収スペクトルである。

図2は、PETの吸収スペクトルである。

図3は、実施例12において作製した薄片状チタン酸化合物の、反射法で測定した紫外可視吸収のスペクトルである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を具体的な実施例により説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、各化合物の元素分析値はK, Ti, Mgについては蛍光X線分析、Liについては硫酸アンモニウム含有硫酸で溶解後、蛍光分析で定量し、各 K_2O , TiO_2 , MgO , Li_2O にそれぞれ換算して表示した。

(実施例1)

炭酸カリウム27.64g、炭酸リチウム4.91g、二酸化チタン69.23g、塩化カリウム74.56gを乾式で粉碎混合した原料を、1100℃にて4時間焼成した。焼成後の試料を10kgの純水に浸して20時間攪拌後に分離、水洗したものを110℃で乾燥した。得られた白色粉末は層状チタン酸塩 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ であり、平均粒径44μm、平均厚み3μmであった。

この $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ 65gを3.5%塩酸5kgに分散攪拌し、KイオンとLiイオンを水素イオンまたはヒドロニウムイオン

に交換した層状チタン酸を得た。分離、水洗して得られた層状チタン酸の K_2O 残存量は2.0%であった。Kイオンの交換率は92%であり、Liイオンの交換率は99%以上であった。KイオンとLiイオンを合わせた交換率は94%であった。この層状チタン酸を5kgの水に分散し、1%n-プロピルアミン水溶液250g（11当量%）を攪拌しながら添加した。30分程度攪拌したところで、3.5%塩酸を加えてpH2.0に合わせた。1時間攪拌した後、吸引濾過で分離した。含水ケーキを水に分散して水洗、分離する操作を3回行い十分に洗浄した。110℃で15時間乾燥した。乾燥体をミキサーにて解砕して薄片状チタン酸の粉体を得た。この粉体の K_2O 残存量は1.1%であり、平均粒径は30 μm 、厚みの平均は0.3 μm であった。

（実施例2）

層状チタン酸塩 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ は実施例1と同じ条件で合成した。 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ 65gを0.17%塩酸5kgに分散攪拌し、KイオンとLiイオンを水素イオンまたはヒドロニウムイオンに交換した。分離、水洗して得られた層状チタン酸の K_2O 残存量は4.5%であった。Kイオンの交換率は82%であり、Liイオンの交換率は99%以上であった。KイオンとLiイオンを合わせた交換率は86%であった。この層状チタン酸を5kgの水に分散し、1%n-プロピルアミン水溶液250g（11当量%）を攪拌しながら添加した。30分程度攪拌したところで、3.5%塩酸を加えてpH2.0に合わせた。1時間攪拌した後、分離した。水に分散して水洗、分離する操作を3回行い十分に洗浄した。110℃で15時間乾燥し、ミキサーにて解砕して薄片状チタン酸塩の粉体を得た。この粉体の K_2O 残存量は2.3%、平均粒径は32 μm 、厚みの平均は0.6 μm であった。

（実施例3）

剥離に使用する塩基性化合物類が 1 % イソプロパノールアミン 350 g (12 当量%) である以外は実施例 1 と同条件で薄片状チタン酸を得た。 K_2O 残存量は 1.0 %、平均粒径は $30\ \mu m$ 、厚みの平均は $0.2\ \mu m$ であった。

5 (実施例 4)

焼成温度 $950^\circ C$ である以外は、実施例 1 と同じ条件で層状チタン酸塩 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ を合成した。平均粒径は $9\ \mu m$ 、平均厚みは $1\ \mu m$ であった。実施例 1 と同様の剥離処理して得た薄片状チタン酸の未乾燥品を再び水に 5 % スラリーで分散し耐圧容器内で $150^\circ C$ で 4
10 8 時間水熱処理し、分離し $110^\circ C$ で乾燥した。粉体はアナターゼ型の薄片状酸化チタンであった。平均粒径は $8.6\ \mu m$ 、厚みの平均は $0.3\ \mu m$ であった。

(実施例 5)

層状チタン酸塩 $K_{0.80}Mg_{0.40}Ti_{1.60}O_4$ は、炭酸カリウム 28.3 g、
15 水酸化マグネシウム 11.7 g、二酸化チタン 64 g、及び塩化カリウム 75 g を乾式で粉碎混合した原料を、 $1100^\circ C$ にて 3 時間焼成して作製した。焼成後の試料を 10 kg の純水に浸して 20 時間攪拌後に分離、水洗したものを $110^\circ C$ で乾燥した。得られた白色粉末は平均粒径 $5\ \mu m$ 、平均厚み $1\ \mu m$ であった。

20 この $K_{0.80}Mg_{0.40}Ti_{1.60}O_4$ 65 g を 3.5 % 塩酸 5 kg に分散攪拌し、K イオンと Mg イオンを水素イオンまたはヒドロニウムイオンに交換する操作を 3 回行った。分離、水洗して得られた層状チタン酸の K_2O 残存量は 0.5 %、MgO 残存量は 1.0 % であった。K イオンの交換率は 98 % であり、Mg イオンの交換率は 92 % であった。K イオンと Mg イオンを合わせた交換率は 96 % であった。この層状チタン酸
25 を 5 kg の水に分散し、1 % n-プロピルアミン水溶液 500 g (23

当量%)を攪拌しながら添加した。30分程度攪拌したところで、3.5%塩酸を加えてpH2.0に合わせた。1時間攪拌した後、分離した。水に分散して水洗、分離する操作を3回行い十分に洗浄した。110℃で15時間乾燥し、ミキサーにて解砕して薄片状チタン酸の粉体を得た。

- 5 この粉体の平均粒径は5 μm 、厚みの平均は0.3 μm であった。

(実施例6)

- 平均粒径9 μm の層状チタン酸塩 $\text{K}_{0.80}\text{Li}_{0.266}\text{Ti}_{1.733}\text{O}_4$ を原料として、実施例1と同じ条件で得た薄片状チタン酸の乾燥粉末を焼成した。500℃2時間の焼成物のX線回折図はアナターゼ型酸化チタンを示した。800℃2時間の焼成では、X線回折により、ルチル型酸化チタンのピークと微量の6チタン酸カリウムのピークを示すものが得られた。粉体は薄片形状を良く保持していた。
- 10

(実施例7)

- 実施例1と同じ条件で層状チタン酸塩 $\text{K}_{0.80}\text{Li}_{0.266}\text{Ti}_{1.733}\text{O}_4$ より層状チタン酸を合成し、1%n-プロピルアミン水溶液750g(33当量%)を用いて剥離分散した。この薄片状チタン酸懸濁液をPETシートへ塗布して室温で乾燥し、層状チタン酸薄膜を形成後、110℃でさらに乾燥した。薄膜はエリプソメーターにて屈折率2.3と測定された。また誘電率を空洞共振法で測定したところ、3GHzで薄膜なしのPETのみで3.17、層状チタン酸薄膜ありで3.44であった。
- 20

(このときの層状チタン酸薄膜の膜厚さはPET100 μm に対して、9.5 μm であった。)またPET上に作製した厚さ0.8 μm の層状チタン酸薄膜について紫外可視吸光光度計で測定した吸収スペクトルを図1に示す。参考のためPETのみの吸収スペクトルも図2に示す。

- 25 (実施例8)

実施例7と同じ条件で薄片状チタン酸懸濁液を合成し、ガラス基板上

へ塗布した。自然乾燥して薄片状チタン酸の薄膜を形成後、 120°C でさらに乾燥した。また酸化チタンに変化させるため 300°C で1時間熱処理を行った。この 300°C 熱処理前後の薄膜、およびガラスのみにそれぞれ 10 ppm メチレンブルー水溶液を 0.1 ml を滴下してポリエチレンフィルムで直ちに覆い、ブラックライト ($1\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) を2時間照射した。 120°C 乾燥薄膜はメチレンブルーの青色をやや消色し、 300°C 熱処理後の薄膜は完全に消色した。一方、ガラスのみの部分は消色しなかった。

(実施例9)

10 炭酸カリウム 27.64 g 、炭酸リチウム 4.91 g 、二酸化チタン 69.23 g を乾式で粉碎混合した原料を、 850°C にて4時間焼成した。得られた層状チタン酸塩は $\text{K}_{0.80}\text{Li}_{0.266}\text{Ti}_{1.733}\text{O}_4$ であり、粉碎後の平均粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 、平均厚み $2\text{ }\mu\text{m}$ であった。この $\text{K}_{0.80}\text{Li}_{0.266}\text{Ti}_{1.733}\text{O}_4$ 65 g を 3.5% 塩酸 5 kg に分散攪拌し、その後濾過した。

15 さらに 2% 塩酸 5 kg でブフナーロート上で洗浄し、KイオンとLiイオンを水素イオンまたはヒドロニウムイオンに交換した層状チタン酸を得た。水洗して得られた層状チタン酸の K_2O 残存量は 0.14% であった。KイオンとLiイオンを合わせた交換率は 99.6% であった。この層状チタン酸を 5 kg の水に分散し、 1% n-プロピルアミン水溶液 250 g (11 当量%)を攪拌しながら添加した。30分程度攪拌したところで、 3.5% 塩酸を加えて $\text{pH } 2.0$ に合わせた。1時間攪拌した後、吸引濾過で分離した。含水ケーキを水に分散して水洗、分離する操作を3回行い十分に洗浄した。 110°C で15時間乾燥した。乾燥体をミキサーにて解砕して薄片状チタン酸の粉体を得た。この粉体は厚み $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の非常に薄いチタン酸が重なり合って初期の粒度より

25 大きめの板状となった。平均粒径は $10\text{ }\mu\text{m}$ 、厚みの平均は $0.5\text{ }\mu\text{m}$

であった。

(実施例 10)

焼成温度 950℃である以外は、実施例 1 と同じ条件で層状チタン酸塩 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ を合成した。平均粒径は 9 μm、平均厚み
5 は 1 μm であった。

この $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ 13 g を 1.75% 塩酸 200 g に分散攪拌し、K イオンと Li イオンを水素イオンまたはヒドロニウムイオンに交換した層状チタン酸を得た。水洗して得られた層状チタン酸の K_2O の残存量は 6.0% であった。K イオンの交換率は 76% であり、
10 Li イオンの交換率は 99% 以上であった。K イオンと Li イオンを合わせた交換率は 82% であった。この層状チタン酸を 600 g の水に分散し、0.6% 3-メトキシプロピルアミン水溶液 250 g (22 当量%) を攪拌しながら添加した。1 時間程度攪拌したところで、3.5% 塩酸 100 g を加えて、60℃で攪拌した後、吸引濾過で分離した。
15 含水ケーキを水に分散して水洗、分離する操作を 3 回行い十分に洗浄した。110℃で 15 時間以上乾燥後、乾燥体をミキサーにて解砕して薄片状チタン酸の粉体を得た。この粉体の K_2O 残存量は 2.1% であり、平均粒径は 6.2 μm、厚みの平均は 0.04 μm であった。

(実施例 11)

20 炭酸カリウム 27.64 g、炭酸リチウム 4.91 g、二酸化チタン 69.23 g、塩化カリウム 74.56 g を乾式で粉碎混合した原料を、1100℃にて 4 時間焼成した。焼成後の試料を 10 kg の純水に浸して 20 時間攪拌後に分離、水洗したものを 110℃で乾燥した。得られた白色粉末は層状チタン酸塩 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ であり、平均粒
25 径 44 μm、平均厚み 3 μm であった。

この $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ 10 g を 0.5 N 酢酸 1 kg に分散

攪拌し、KイオンとLiイオンを水素イオンまたはヒドロニウムイオンに交換した層状チタン酸化合物を得た。分離、水洗して得られた層状チタン酸の K_2O 残存量は8.0%、 Li_2O 残存量は1.1%であった。

- Kイオンの交換率は67%であり、Liイオンの交換率は58%であった。5 KイオンとLiイオンを合わせた交換率は65%であった。この層状チタン酸化合物を1kgの水に分散し、1%n-プロピルアミン水溶液63g(18当量%)を攪拌しながら添加した。1時間程度攪拌したところで、3.5%塩酸100gを加え60℃で攪拌した後、吸引濾過で分離した。含水ケーキを水に分散して水洗、分離する操作を2回行い10 十分に洗浄した。110℃で15時間乾燥した。乾燥体をミキサーにて解砕して薄片状チタン酸化合物の粉体を得た。この粉体の K_2O 残存量は2.5%であり、Kイオンの交換率は90%、Liイオンの交換率は99%以上、平均粒径は29 μm 、厚みの平均は0.25 μm であった。

(実施例12)

- 15 層状チタン酸塩 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ は実施例11と同じ条件で合成した。 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ 10gを2%ホウ酸1kgに分散攪拌し、KイオンとLiイオンを水素イオンまたはヒドロニウムイオンに交換した。分離、水洗して得られた層状チタン酸化合物の K_2O 残存量は11%、 Li_2O 残存量は2.1%であった。Kイオンの交換率は53%であり、Liイオンの交換率は16%であった。20 KイオンとLiイオンを合わせた交換率は44%であった。この層状チタン酸を1kgの水に分散し、10%n-プロピルアミン水溶液33g(100当量%)を攪拌しながら添加した。1時間程度攪拌したところで、3.5%塩酸100gを加え、攪拌した後、分離した。水に分散して水洗、25 分離する操作を2回行い十分に洗浄した。110℃で15時間乾燥し、ミキサーにて解砕して薄片状チタン酸化合物の粉体を得た。この粉体の

K₂O残存量は7.3%であり、Kイオンの交換率は71%、Liイオンの交換率は99%以上、平均粒径は32 μm、厚みの平均は0.4 μmであった。この粉体について反射法で測定した紫外可視吸収スペクトルを図3に示す。400 nm付近より短波長部での紫外線の吸収が認められる。

(実施例13)

焼成温度950℃である以外は、実施例11と同じ条件で合成した層状チタン酸塩K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O₄（平均粒径9 μm、平均厚み1 μm）10 gを0.5 N酢酸1 kgに分散攪拌し、KイオンとLiイオンを水素イオンまたはヒドロニウムイオンに交換した層状チタン酸化合物を得た。分離、水洗して得られた層状チタン酸のK₂O残存量は7.9%、Li₂O残存量は1.1%であった。Kイオンの交換率は68%であり、Liイオンの交換率は58%であった。KイオンとLiイオンを合わせた交換率は66%であった。この層状チタン酸化合物を1 kgの水に分散し、1% n-プロピルアミン水溶液80 g（23当量%）を攪拌しながら添加した。1時間程度攪拌したところで、3.5%塩酸100 gを加え、60℃で攪拌した後、吸引濾過した。分離したケーキを再度0.5 N塩酸1 kgに加えて、攪拌後吸引濾過する操作を3回繰り返した。その後分離した含水ケーキを水に分散して水洗、分離する操作を2回行い十分に洗浄した。110℃で15時間乾燥した。乾燥体をミキサーにて解砕して薄片状チタン酸化合物の粉体を得た。この粉体のK₂O残存量は0.2%であり、Kイオンの交換率は99.3%、Liイオンの交換率はほぼ100%、平均粒径は7.8 μm、厚みの平均は0.1 μmであった。

(実施例14)

実施例13で用いたK_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O₄（平均粒径9 μm、平

均厚み $1\ \mu\text{m}$) を原料として、実施例 11 と同じ条件で薄片状チタン酸化合物を得た。この粉体の K_2O 残存量は 2.0% であり、 K イオンの交換率は 92% 、 Li イオンの交換率は 99% 以上、平均粒径は $8.2\ \mu\text{m}$ 、厚みの平均は $0.15\ \mu\text{m}$ であった。この未乾燥品を再び水に
5 5% スラリーで分散し耐圧容器内で 150°C で 24 時間水熱処理し、分離し 110°C で乾燥した。この粉体は薄片状であり、X 線回折はアナターゼ型酸化チタンに一致した。平均粒径は $7.2\ \mu\text{m}$ 、厚みの平均は $0.2\ \mu\text{m}$ であった。

(実施例 15)

10 実施例 13 で用いた $\text{K}_{0.80}\text{Li}_{0.266}\text{Ti}_{1.733}\text{O}_4$ (平均粒径 $9\ \mu\text{m}$ 、平均厚み $1\ \mu\text{m}$) を原料として、 n -プロピルアミン処理後の塩酸処理の温度を室温で行なった以外は、実施例 11 と同じ条件で薄片状チタン酸化合物を得た。この粉体の K_2O 残存量は 5.1% であり、 K イオンの交換率は 80% 、 Li イオンの交換率は 99% 以上、平均粒径は 8.3
15 μm 、厚みの平均は $0.15\ \mu\text{m}$ であった。この乾燥粉末を 500°C 、 2 時間の焼成をしたところ、このものはアナターゼ型酸化チタンの X 線回折と一致した。また、 800°C 、 2 時間の焼成ではルチル型酸化チタンとアナターゼ型酸化チタン、および少量の 6 チタン酸カリウムの X 線回折に一致した。粉体はいずれも薄片形状を良く保持していた。

20 (実施例 16)

実施例 5 と同様にして得られた層状チタン酸塩 $\text{K}_{0.80}\text{Mg}_{0.40}\text{Ti}_{1.60}\text{O}_4$ 65g を 3.5% 塩酸 5kg に分散攪拌し、 K イオンと Mg イオンを水素イオンまたはヒドロニウムイオンに交換する操作を行った。分離、水洗して得られた層状チタン酸の K_2O 残存量は 1.7% 、 MgO 残存
25 量は 5.8% であった。 K イオンの交換率は 94% であり、 Mg イオンの交換率は 50% であった。 K イオンと Mg イオンを合わせた交換率は

84%であった。この層状チタン酸を5kgの水に分散し、5%イソプロパノールアミン水溶液600g（70当量%）を攪拌しながら添加した。30分程度攪拌したところで、3.5%塩酸を加えてpH2.0に合わせた。1時間攪拌した後、分離した。この塩酸処理を再度行なった後、水に分散して水洗、分離する操作を2回行い、十分に洗浄した。110℃で15時間乾燥し、ミキサーにて解砕して薄片状チタン酸化合物の粉体を得た。この粉体のKイオンの交換率は98%、Mgイオンの交換率は85%、平均粒径は5μm、厚みの平均は0.2μmであった。

（実施例17）

10 実施例13で合成した層状チタン酸塩 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ （平均粒径9μm、平均厚み1μm）10gを0.5N酢酸1kgに分散攪拌し、KイオンとLiイオンを水素イオンまたはヒドロニウムイオンに交換した層状チタン酸化合物を実施例14と同様な条件で得た。この層状チタン酸化合物を1kgの水に分散し、10%n-プロピルアミン水溶液33g（100当量%）を攪拌しながら添加して剥離分散した。この薄片状チタン酸化合物懸濁液をPETシートへ塗布して室温で乾燥し、層状チタン酸化合物薄膜を形成後、110℃でさらに乾燥した。薄膜はエリプソメーターにて屈折率2.3と測定された。また、誘電率を空洞共振法で測定したところ、3GHzで薄膜なしのPETのみで3.17、層状チタン化合物薄膜がある場合で3.53であった。（このときの層状チタン酸化合物薄膜の膜厚さはPET100μmに対して、13μmであった。）

（実施例18）

25 実施例17と同じ条件で薄片状チタン酸化合物懸濁液を合成し、ガラス基板上へ塗布した。自然乾燥して薄片状チタン酸化合物の薄膜を形成後、120℃でさらに乾燥した。また酸化チタン化合物に変化させるた

- め 300℃で1時間熱処理を行った。この300℃熱処理前後の薄膜、およびガラスのみにそれぞれ10 ppmメチレンブルー水溶液を0.1 mlを滴下してポリエチレンフィルムで直ちに覆い、ブラックライト ($1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) を5時間照射した。120℃乾燥薄膜はメチレンブルーの青色をやや消色し、300℃熱処理後の薄膜は完全に消色した。
- 5 一方、ガラスのみの部分は消色しなかった。

産業上の利用可能性

- 本発明の層状チタン酸、薄片状チタン酸、及び薄片状酸化チタンは、
- 10 塗料や樹脂の充填剤、化粧品、顔料、触媒等に使用することができ、また耐熱性、補強性、摺動性、紫外線遮蔽性、熱線反射、光触媒、ガスバリア性、イオン交換能などの性能を必要とする分野において使用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 一般式 $A_x M_y \square_z Ti_{2-(y+z)} O_4$ (ここで、AまたはMは互いに異なる1～3価の金属、 \square はTiの欠陥部位を示す。xは $0 < x < 1$ 、0
- 5 を満たす正の実数であり、y及びzはそれぞれ $0 < y + z < 1$ 、0を満たす0または正の実数である。) で表される層状チタン酸塩を酸処理することにより、A及び/またはMイオンの40～99%を水素イオンまたはヒドロニウムイオンで置換して得られることを特徴とする層状チタン酸。
- 10 2. A及び/またはMイオンの75～99%を水素イオンまたはヒドロニウムイオンで置換して得られることを特徴とする請求項1に記載の層状チタン酸。
3. A及び/またはMイオンの40～75%を水素イオンまたはヒドロニウムイオンで置換して得られることを特徴とする請求項1に記載
- 15 の層状チタン酸。
4. 請求項1～3のいずれか1項に記載の層状チタン酸に層間膨潤作用のある塩基性化合物類を作用させ、層間を剥離して得られることを特徴とする薄片状チタン酸。
5. 層状チタン酸に対して、該層状チタン酸のイオン交換容量の5
- 20 ～200当量%の塩基性化合物類を用い、平均厚さ0.01～2 μm に剥離することを特徴とする請求項4に記載の薄片状チタン酸。
6. 層状チタン酸に対して、該層状チタン酸のイオン交換容量の5～40当量%の塩基性化合物類を用いることを特徴とする請求項5に記載の薄片状チタン酸。
- 25 7. 塩基性化合物類を作用させて層間を剥離した後、酸処理して塩基性化合物類を除去したことを特徴とする請求項4、5または6に記載

の薄片状チタン酸。

8. 請求項4、5、6または7に記載の薄片状チタン酸を熱処理または水熱処理することによって得られることを特徴とする薄片状酸化チタン。

5 9. 請求項4、5、6または7に記載の薄片状チタン酸を液媒体中に分散させたことを特徴とする薄片状チタン酸懸濁液。

10. 請求項9に記載の薄片状チタン酸懸濁液を基材に塗布し、乾燥することによって得られることを特徴とするチタン酸被膜。

11. 請求項10に記載のチタン酸被膜を加熱することによって得られることを特徴とする酸化チタン被膜。

12. 請求項1～3のいずれか1項に記載の層状チタン酸に、該層状チタン酸のイオン交換容量の5～200当量%の層間膨潤作用のある塩基性化合物類を作用させ、平均厚さ0.01～2 μmに剥離することを特徴とする薄片状チタン酸の製造方法。

13. 層状チタン酸のイオン交換容量の5～40当量%の層間膨潤作用のある塩基性化合物類を作用させることを特徴とする請求項12に記載の薄片状チタン酸の製造方法。

14. 一般式 $A_x M_y \square_z Ti_{2-(y+z)} O_4$ (ここで、AまたはMは互いに異なる1～3価の金属、 \square はTiの欠陥部位を示す。xは $0 < x < 1.0$ を満たす正の実数であり、y及びzはそれぞれ $0 < y + z < 1.0$ を満たす0または正の実数である。) で表される層状チタン酸塩を酸処理することにより、A及び/またはMイオンの99%を超える量を水素イオンまたはヒドロニウムイオンで置換して層状チタン酸とし、該層状チタン酸のイオン交換容量の5～40当量%の層間膨潤作用のある塩基性化合物類を作用させ、平均厚さ0.01～2 μmに剥離することを特徴とする薄片状チタン酸の製造方法。

図 1

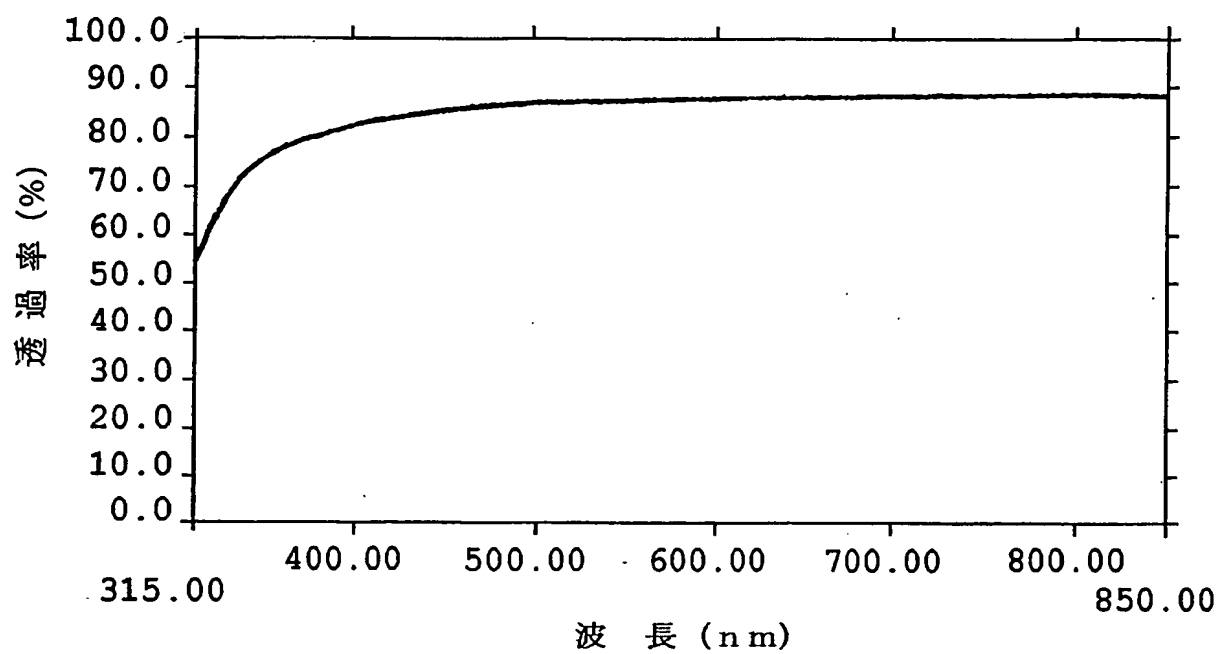
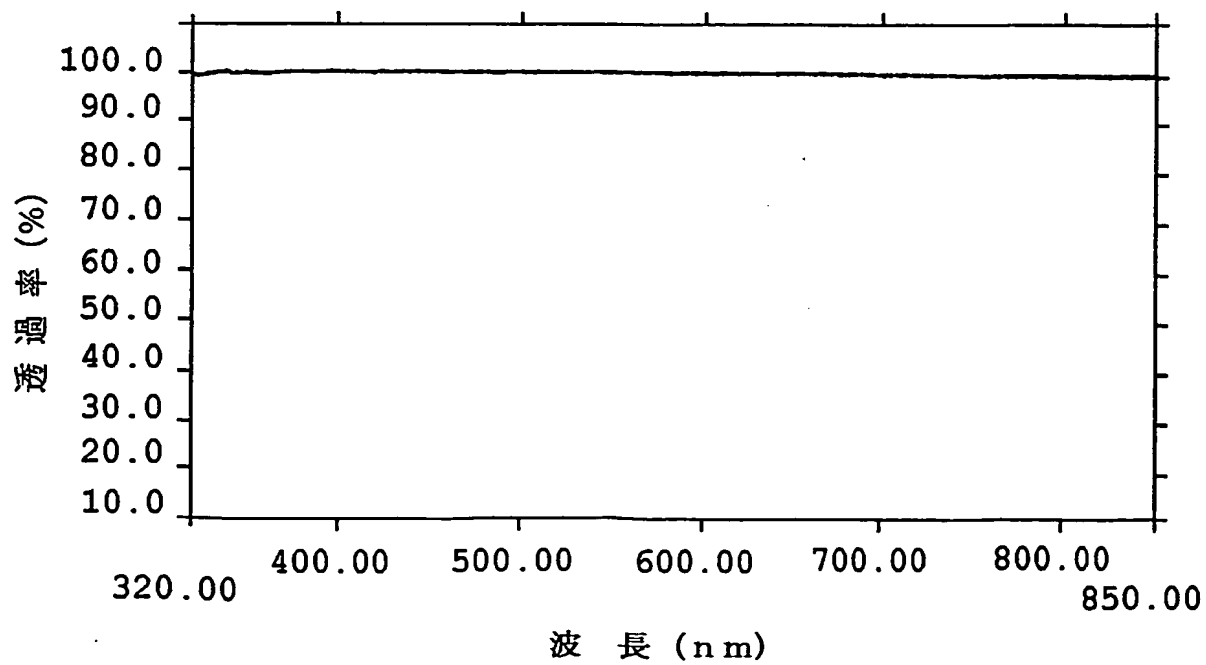
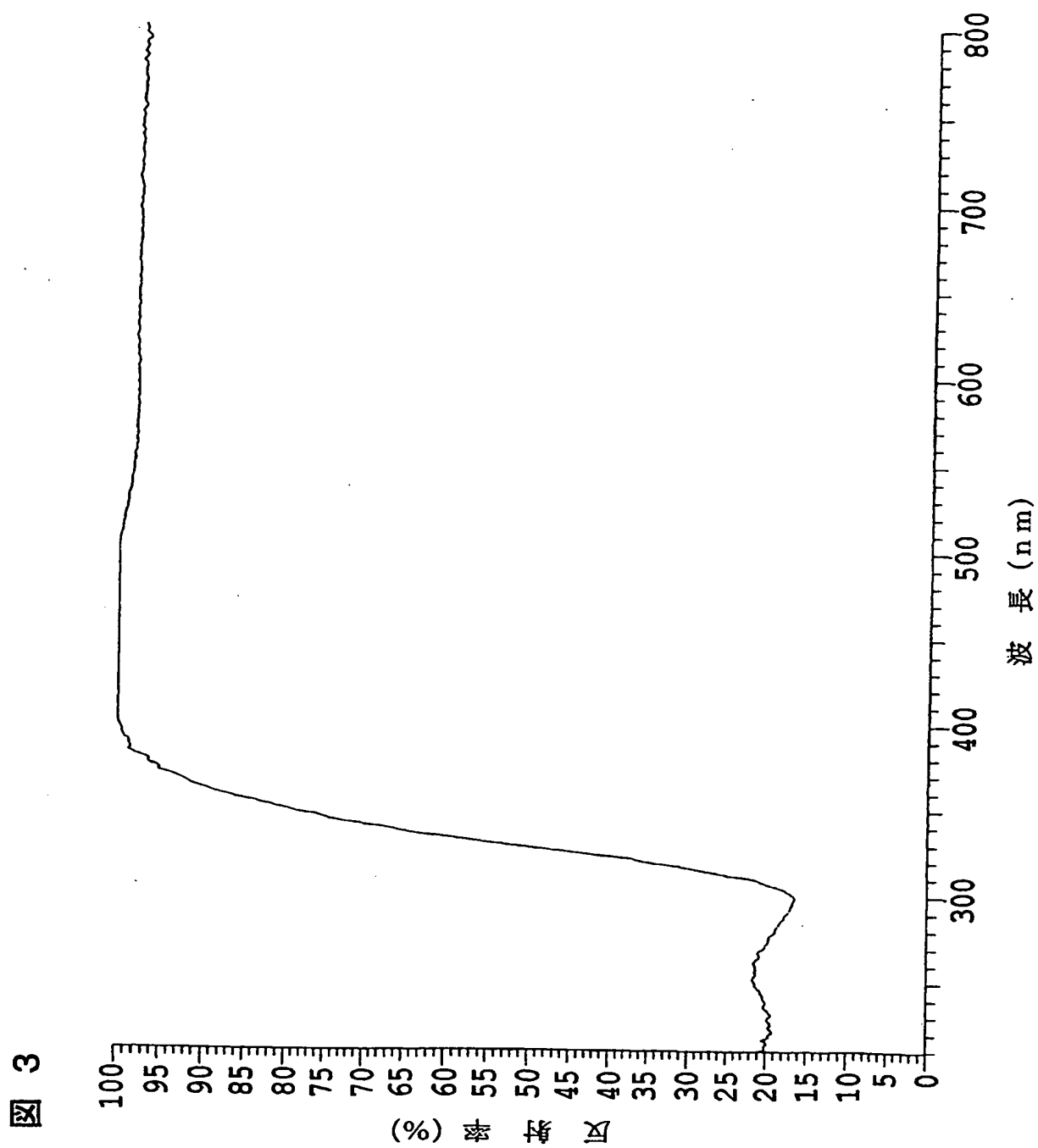


図 2





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08239

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01G23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01G23/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1033347 A (Ishihara Sagyo Kaisha, Ltd.), 06 September, 2000 (06.09.00), Claims; Par. Nos. [0033], [0049] to [0060]; examples 1 to 9, 12 & WO 99/11574 A (Ishihara Sagyo Kaisha, Ltd.), Claims; page 10, lines 15 to 28; page 14, line 20 to page 17, line 12; examples 1 to 9, 12	1-6, 8-14
X	JP 11-278842 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 12 October, 1999 (12.10.99), Par. Nos. [0009], [0014], [0020], [0023], [0029]; examples (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
11 November, 2002 (11.11.02)Date of mailing of the international search report
26 November, 2002 (26.11.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08239

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-259023 A (Director General of National Institute for Research in Inorganic Materials of Science and Technology Agency), 29 September, 1998 (29.09.98), Claims; examples (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int C1' C01G23/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int C1' C01G23/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1033347 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD) 2000.09.06 特許請求の範囲, 【0033】, 【0049】 - 【0060】, 実施例1-9, 12 & WO 99/11574 A (石原産業株式会社) 特許請求の範囲, 第10頁第15-28行, 第14頁第20行-第17頁第12行, 実施例1-9, 12	1-6, 8-14
X	JP 11-278842 A (大塚化学株式会社) 1999.10.12 【0009】, 【0014】, 【0020】, 【0023】, 【0029】 実施例 (ファミリーなし)	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.11.02

国際調査報告の発送日

26.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大工原 大二

4G

9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-259023 A(科学技術庁無機材質研究所長)1998.09.29 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 4